

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
11 avril 2002 (11.04.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/29152 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

D06M 15/643

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR01/03046

(22) Date de dépôt international : 3 octobre 2001 (03.10.2001)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

00/12739

5 octobre 2000 (05.10.2000) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-
DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, quai Alphonse Le Gallo,
F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
CHARDON, Josette [FR/FR]; 78, boulevard des Castors,
F-69005 LYON (FR). OLIER, Philippe [FR/FR]; 177,
Grande Rue de la Guillotière, F-69007 LYON (FR).

(74) Mandataire : WERNER, Alain; RHODIA SERVICES,
Centre de Recherches de Lyon, B.P. 62, F-69192 SAINT-
FONS (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK,
SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA,
ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: TREATING TEXTILE MATERIALS WITH POLYORGANOSILOXANES

(54) Titre : TRAITEMENT DE MATIERES TEXTILES AVEC DES POLYORGANOSILOXANES

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating textile materials providing said textile materials with a soft feel, absence of yellowing and good hydrophily, which consists in contacting the textile materials with a composition comprising at least a linear, cyclic or three-dimensional polyorganosiloxane of formula (I), wherein: the symbols Z, identical or different, represent R¹, and/or V; and the symbols V represent a group of sterically hindered piperidinyl function(s).

(57) Abrégé : Procédé de traitement de matières textiles apportant un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie auxdites matières textiles, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I), dans laquelle les symboles Z, identiques ou différents, représentent R¹, et/ou V; et les symboles V représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombré(s).

WO 02/29152 A1

TRAITEMENT DE MATIERES TEXTILES AVEC DES POLYORGANOSILOXANES

- 5 La présente invention concerne un procédé de traitement de matières textiles apportant à la fibre textile une bonne hydrophilie une absence de jaunissement et un toucher doux à la main, c'est-à-dire des propriétés de douceur.

Différentes approches sont décrites dans l'art antérieur pour obtenir des traitements adoucissants textiles.

- 10 Le document US 4 409 267 décrit par exemple l'utilisation d'un polyorganosiloxane mixte porteur d'une part de fonction(s) amine(s) primaire(s) ou secondaire(s) substituée(s) par exemple par des restes renfermant un groupe OH ou O-alkyle, et d'autre part de fonction(s) polyoxyde(s) d'alkylène(s) comme additif d'une composition pour le traitement de matières textiles. Le document EP 546 231 décrit une autre
- 15 approche via l'utilisation d'un polyorganosiloxane porteur de motif(s) de formule $\text{Si} - (\text{CH}_2)_y - (\text{OCH}_2)_{y'} - \text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 - \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ où y est compris entre 2 et 8 et y' est égal à 0 ou 1.

La déposante a également proposé des solutions décrites notamment dans EP 659 930 et FR 2,745,825.

- 20 EP 659 930 décrit des adoucissants textiles à base de silicone comprenant de 2 à 1600 atomes de silicium, portant un à cent motifs aminés encombrés stériquement et éventuellement d'autres motifs tels que par exemple des radicaux alkyles de 5 à 20 atomes de carbone ou des radicaux $-(\text{CH}_2)_p\text{-COO-R}$.

- FR 2,745,825 décrit des adoucissants textiles à base de silicone portant au moins
- 25 un motif aminé encombré stériquement et au moins un radical de type polyether de formule $(\text{CH}_2)_n - (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_\alpha(\text{OCH}_2\text{CHCH}_3)_\beta - \text{OR}$.

- Ces approches ont conduit à la préparation de silicones dans lesquelles les propriétés adoucissantes sont apportées au textile notamment par la présence de fonctions aminées, et les propriétés hydrophiles sont apportées notamment par la
- 30 présence de fonctions polaires telles que des fonctions de type polyether, ces dernières compensant au moins partiellement la perte d'hydrophilie du matériau traité avec de la silicone. Il est à noter en outre que la préparation de ces produits utilise des voies de synthèses relativement complexes et donc peu viables économiquement.

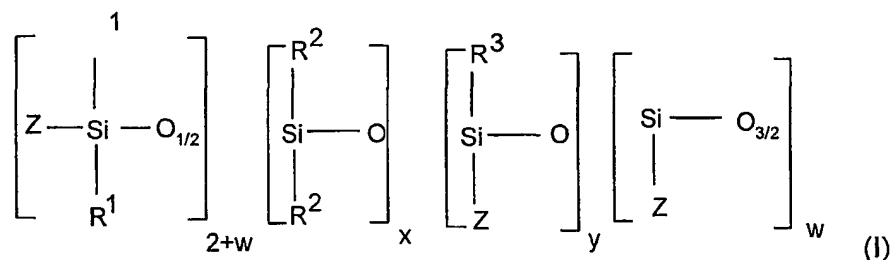
- A présent, la déposante a trouvé de manière inattendue que des composés
- 35 silicones présentent des avantages remarquables par rapport aux autres composés connus de l'art antérieur.

En effet, la déposante a mis au point un nouveau procédé de traitement textile utilisant des huiles silicones adoucissantes, hydrophiles et non jaunissantes portant des fonctions aminées encombrées stériquement. Cette approche innovante consiste à apporter la douceur et l'absence de jaunissement au matériau textile par un traitement avec une huile silicone portant une fonction aminée encombrée, sans masquer l'hydrophilie intrinsèque du matériau textile traité.

Un autre avantage du procédé de traitement textile selon la présente invention provient du fait que celui-ci peut être mis en œuvre avec un polyorganosiloxane de préparation facile industriellement et stable au stockage.

Un autre avantage du procédé de traitement textile selon la présente invention provient du traitement aisé de la composition contenant le polyorganosiloxane selon l'invention pour son application sur les matières à traiter.

Il a donc maintenant été trouvé, et c'est ce qui fait l'objet de la présente invention, un procédé de traitement de matières textiles pour leur apporter un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I):



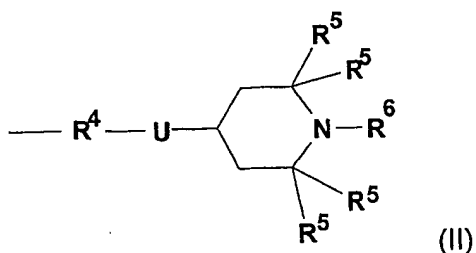
dans laquelle :

(1) les symboles Z, identiques ou différents, représentent R¹, et/ou V;

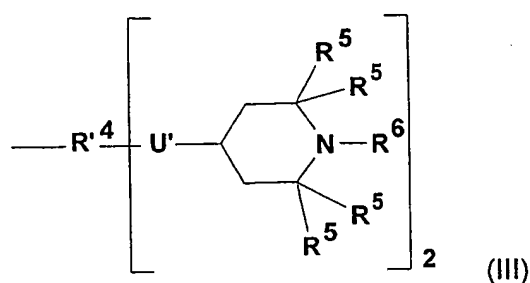
(2) les symboles R¹, R² et R³, identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;

(3) les symboles V, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi :

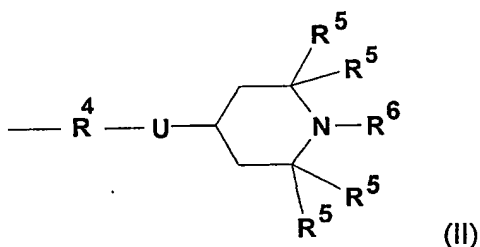
- 3 -



ou



Pour les groupements de formule (II) :



5

* R⁴ est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

- ♦ les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux de formule -R⁷ - O - R⁷ dans laquelle les radicaux R⁷ identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
- ♦ les radicaux de formule -R⁷ - O - R⁷ dans laquelle les radicaux R⁷ ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;

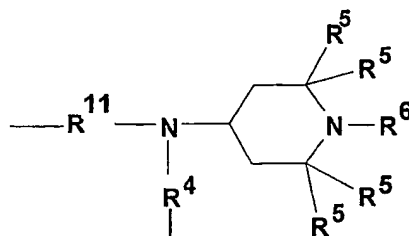
10

15

20

- 4 -

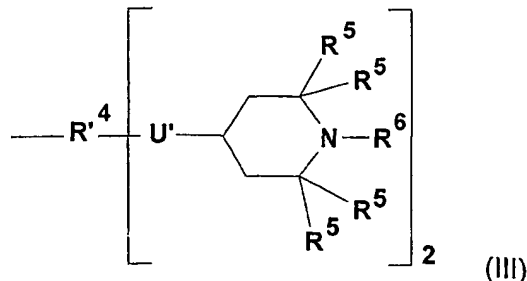
- ♦ les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
- ♦ les radicaux de formule $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- ♦ U représente $-O-$ ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :



dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de $-NR^{10}-$, l'autre (celui de R^4) étant relié à un atome de silicium;

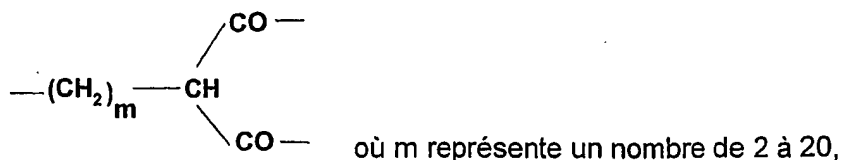
- * les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;
- * le radical R^6 représente un radical hydrogène ou le radical R^5 ou $O\cdot$.

Pour les groupements de formule (III) :

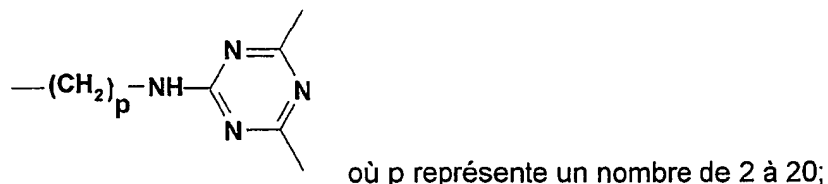


- 5 -

- ♦ R⁴ est choisi parmi un radical trivalent de formule :



et un radical trivalent de formule :



- 5
- ♦ U' représente -O- ou NR¹²-, R¹² étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;
 - * R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II); et
- 10
- (4)** - le nombre de motifs Si sans groupement V est compris entre 10 et 450,
 - le nombre de motifs Si avec un groupement V est compris entre 1 et 5
 - $0 \leq w \leq 10$ et $8 < y < 448$

15

Avantageusement, au moins une des huiles silicones sélectionnées pour le *traitement* textile est telle que le nombre de motifs Si sans groupement V est compris entre 50 et 250, et le nombre de motifs Si avec un groupement V est compris entre 1 et 3.

20

L'huile silicone utilisée dans le cadre de l'invention ne nécessite notamment pas la présence d'autres fonctions pour apporter des propriétés hydrophiles au matériau textile traité. Toutefois, si on souhaite obtenir une hydrophilie supérieure à celle intrinsèque au matériau avant traitement, l'huile silicone utilisée peut contenir d'autres fonctions favorisant cette propriété.

25

Selon un mode préféré du procédé de l'invention, le polyorganosiloxane de formule (I) mis en œuvre est linéaire.

Selon un autre mode préféré, le groupement fonctionnel V du polyorganosiloxane de formule (I) mis en œuvre est choisi parmi les groupements fonctionnels de formule (II).

Quelle que soit la constitution choisie pour la composition contenant le polyorganosiloxane, le procédé de traitement peut être mis en œuvre sur des matières de forme tissée, non tissée ou tricotée. Les fibres de ces matières sont au moins
5 partiellement hydrophiles, et cette hydrophilie est conservée après traitement à la silicone selon l'invention nonobstant la nature hydrophobe de son squelette.

Les matières au moins partiellement hydrophiles peuvent être notamment constituées ou à base de coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie ou d'un
10 mélange de ces matières. Ces matières peuvent être éventuellement mélangées avec d'autres matières peu ou non hydrophiles telles que le polyester (par exemple mélange coton-polyester), la kératine, polypropylène, polyéthylène, polyuréthane, polyamide, acétate de cellulose.

15 La composition contenant le polyorganosiloxane peut être préparée sous de nombreuses formes : liquide, gazeuse ou solide. Dans le cas d'une préparation liquide de la composition, celle-ci sera avantageusement aqueuse soit sous forme de solution, dispersion ou d'émulsion.

De préférence, la composition est préparée sous forme d'émulsion aqueuse.
20 Toutefois, la composition selon le procédé de l'invention peut être également utilisée en solution dans un solvant organique.

Les émulsions aqueuses sont généralement à base d'un mélange d'huile et d'eau, et sont préparées selon les méthodes classiques bien connues de l'homme du métier en utilisant des agents tensioactifs. Par exemple, les émulsions peuvent se faire par les
25 méthodes dites directes ou par inversion. Leur réalisation est aisée et ne nécessite pas l'utilisation d'appareillage à haute vitesse d'agitation. Un appareillage à vitesse normale d'agitation peut-être utilisé.

En général, les émulsions aqueuses préparées en accord avec l'invention contiennent de préférence entre 20 et 90% en poids d'eau par rapport à la masse totale
30 des constituants de l'émulsion. Pour une meilleure application, les émulsions préparées en accord avec l'invention sont de préférence diluées pour contenir entre 95 et 99.5% en poids d'eau, par rapport au poids total de l'émulsion. Ces émulsions s'avèrent stables à température ambiante.

L'application du polyorganosiloxane selon l'invention sur les matières à traiter peut
35 être effectuée sous des formes très diverses. Les applications peuvent être réalisées par immersion, enduction, pulvérisation, impression, "foulardage" (padding en anglais), ou par tout autre moyen existant.

Par exemple, lorsque l'étoffe est traitée par une composition aqueuse contenant un polyorganosiloxane selon l'invention, on fait subir à ladite étoffe un traitement thermique pour chasser rapidement l'eau sous forme de vapeur.

- 5 La quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière à traiter varie selon la constitution et la fabrication de ladite matière. Les applications des compositions et notamment des émulsions aqueuses sur les matières traitées sont réalisées de telle sorte que l'augmentation de poids de la matière traitée n'excède pas 0.1 à 20% en poids par rapport au poids de la matière avant traitement. En général, les meilleurs résultats
10 ont été observés avec une quantité de polyorganosiloxane comprise entre 0.1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière à traiter.

Les polyorganosiloxanes précédemment définis peuvent être préparés selon différents procédés; par exemple : distribution ou hydrosilylation.

15

Exemples.

Les exemples ci-dessous illustrent les propriétés des huiles silicones selon l'invention.

- Les huiles sont testées en application sous forme d'émulsion aqueuse et les
20 mesures d'hydrophilie, de non-jaunissement et d'évaluation du toucher sont effectuées selon les tests décrits ci-dessous.

▫ **Mesure de non-jaunissement (indice de blanc).**

- L'évaluation du jaunissement est réalisée par la mesure de la couleur du tissu
25 (tissu éponge coton blanc au départ) après imprégnation avec l'huile silicone et traitement thermique 9 minutes à 150 °C.

- La mesure de couleur est faite sur un Spectrophotocolorimètre ACS Sensor II commercialisé par la société Datacolor. Les conditions de mesure sont l'emploi de l'illuminant D65, reproduisant la lumière du jour. A partir de la mesure de la couleur de
30 l'échantillon de tissu, l'appareil calcule les valeurs de différents indices de blanc et de jaune, parmi lesquels nous utilisons l'indice de blanc CIE.

▫ Test de toucher.

Après application de l'huile, le tissu éponge coton est séché à l'air ambiant pendant 24 heures. Après un traitement thermique 1 minute 30 à 150 °C, le tissu est placé 24 heures en conditionnement ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\%$ d'humidité relative).

- 5 L'évaluation de la douceur se fait par un groupe de testeurs à qui on demande de classer les échantillons de tissu du plus rêche (note minimum = 1) au plus doux (note maximum = nombre total d'échantillons).

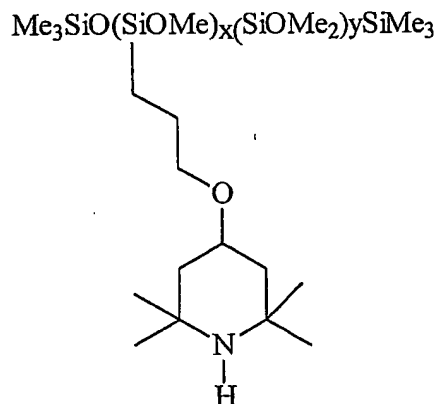
▫ Mesure d'hydrophilie.

- 10 Après application de l'huile, le tissu polyester-coton (50/50) subit un traitement thermique de 5 minutes à 170°C. Il est ensuite conditionné 24 heures ($23 \pm 2^\circ\text{C}$, $60 \pm 5\%$ humidité relative).

Les mesures d'hydrophilie sont données par le test TEGEWA dans lequel on mesure le temps d'absorption d'une goutte d'eau déposée à la surface du tissu. Plus le temps est court, plus le tissu est hydrophile.

▫ Préparation des émulsions.

Les huiles silicones des émulsions testées E1 à E7 ont pour structure :



- 20 Le nombre de motifs D et de motifs aminés des huiles utilisées est précisé dans le tableau I.

Les émulsions sont préparées en mettant en œuvre une méthode d'émulsification par inversion, et ont la composition suivante: 20 g d'huile silicone testée, 8 g de

tensioactif (alcool gras en $C_{13}E_6$), une quantité d'acide acétique glacial stoechiométriquement nécessaire à la neutralisation de l'amine et le complément à 100g avec de l'eau.

Tableau I.

Emulsion	y	x
<i>Exemples</i>		
E1	100	0,5
E2	100	1
E3	100	2
E4	100	4
E5	250	2,5
<i>Contre - exemples</i>		
E6	350	9
E7	450	16,5

5

Les évaluations ont été réalisées sur des textiles traités à 0,6% en poids d'huile silicone. Les émulsions sont appliquées sur le tissu par foulardage.

Les propriétés des tissus traités avec les différentes émulsions E1 à E7 ont été évaluées et comparées entre elles par série. Les résultats obtenus pour chaque série ne sont pas des valeurs absolues mais des valeurs relatives comparables au sein d'une même série.

10

Première série.

Emulsion	Non - jaunissement
E1	52,7
E2	53,2
E3	52,1
E4	53,9
Témoin	54,2

15

Cette série met en évidence le non-jaunissement des tissus traités avec une émulsion à base d'huiles silicones selon l'invention; en effet, l'indice de blanc est voisin de celui d'un tissu non traité.

Deuxième série.

Emulsion	Toucher	Hydrophilie (s)
E1	3	6,5
E2	6	7
E3	10	8,5
E5	7	9,7
E6	11	15,8
E7	12	17,9

Cette série met en évidence les propriétés hydrophiles et adoucissantes des huiles
5 selon l'invention.

Troisième série.

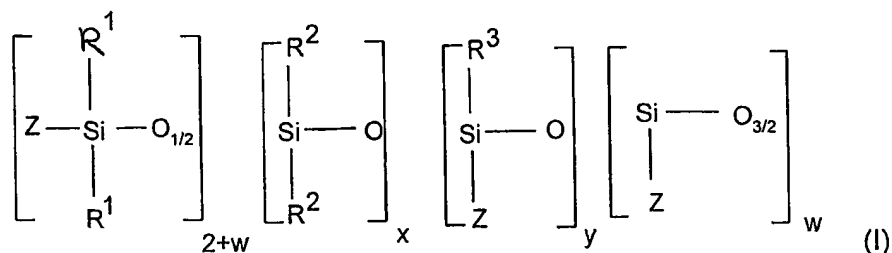
Emulsion	Toucher	Hydrophilie (s)
E1	1	6,1
E3	6	7,4
E4	4	8,5
E7	8	18,5

10

Cette série, comme la précédente, met en évidence les propriétés hydrophiles et
adoucissantes des huiles selon l'invention.

REVENDECATIONS

1. Procédé de traitement de matières textiles apportant un toucher doux, une absence de jaunissement et une bonne hydrophilie auxdites matières textiles, dans lequel les matières textiles sont mises en contact avec une composition comprenant au moins un polyorganosiloxane linéaire, cyclique ou tridimensionnel de formule (I):

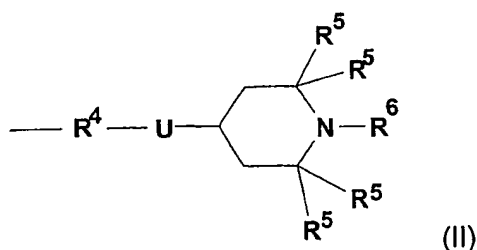


dans laquelle :

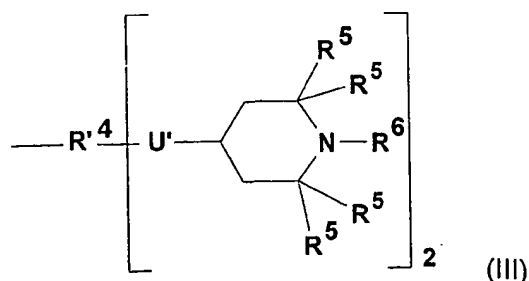
10 **(1)** les symboles Z, identiques ou différents, représentent R^1 , et/ou V;

(2) les symboles R^1 , R^2 et R^3 , identiques et/ou différents, représentent un radical hydrocarboné monovalent choisi parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, les radicaux alkoxy linéaires ou ramifiés ayant de 1 à 4 atomes de carbone, un radical phényle et, de préférence un radical hydroxy, un radical éthoxy, un radical méthoxy ou un radical méthyle;

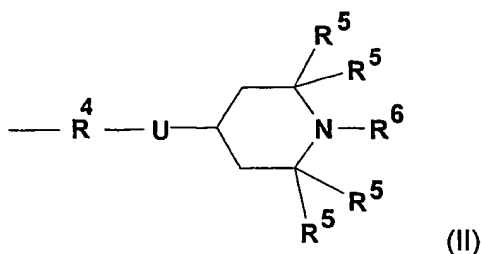
(3) les symboles V, groupements fonctionnels identiques et/ou différents, représentent un groupement à fonction(s) pipéridinyle(s) stériquement encombrée(s) choisi parmi :



ou



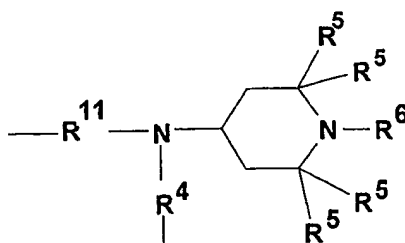
Pour les groupements de formule (II) :



* R^4 est un radical hydrocarboné divalent choisi parmi :

- 5
 - ♦ les radicaux alkylènes linéaires ou ramifiés, ayant 2 à 18 atomes de carbone;
- 10
 - ♦ les radicaux alkylène-carbonyle dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 20 atomes de carbone;
 - ♦ les radicaux alkylène-cyclohexylène dont la partie alkylène linéaire ou ramifiée, comporte 2 à 12 atomes de carbone et la partie cyclohexylène comporte un groupement OH et éventuellement 1 ou 2 radicaux alkyles ayant 1 à 4 atomes de carbone;
- 15
 - ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 identiques ou différents représentent des radicaux alkylènes ayant 1 à 12 atomes de carbone;
 - ♦ les radicaux de formule $-R^7 - O - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment et l'un d'entre eux ou les deux sont substitués par un ou deux groupement(s) -OH;
 - ♦ les radicaux de formule $-R^7 - COO - R^7$ dans laquelle les radicaux R^7 ont les significations indiquées précédemment;
- 20
 - ♦ les radicaux de formule $-R^8 - O - R^9 - O - CO - R^8$ dans laquelle les radicaux R^8 et R^9 identiques ou différents, représentent des radicaux alkylènes ayant 2 à 12 atomes de carbone et le radical R^9 est éventuellement substitué par un radical hydroxyle;
- 25
 - ♦ U représente -O- ou $-NR^{10}-$, R^{10} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone et un radical divalent de formule :

- 13 -



dans laquelle R^4 a la signification indiquée précédemment, R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-après et R^{11} représente un radical divalent alkylène, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 12 atomes de carbone, l'un des liens valentiels (celui de R^{11}) étant relié à l'atome de

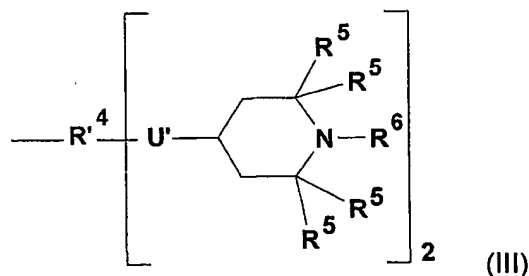
5

- * les radicaux R^5 sont identiques ou différents, choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés ayant 1 à 3 atomes de carbone et le radical phényle;

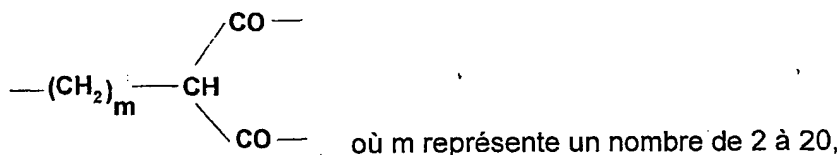
10

- * le radical R^6 représente un radical hydrogène ou le radical R^5 ou $O\cdot$.

Pour les groupements de formule (III) :

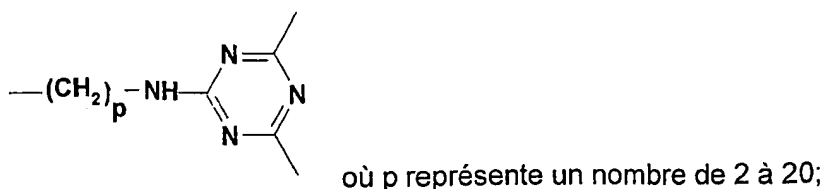


- R^4 est choisi parmi un radical trivalent de formule :



15

et un radical trivalent de formule :



- U' représente $-O-$ ou $NR^{12}-$, R^{12} étant un radical choisi parmi un atome d'hydrogène, un radical alkyle linéaire ou ramifié comportant 1 à 6 atomes de carbone;

* R⁵ et R⁶ ont les mêmes significations que celles données à propos de la formule (II); et

(4) - le nombre de motifs Si sans groupement V est compris entre 10 et 450,

- le nombre de motifs Si avec un groupement V est compris entre 1 et 5,

5 - $0 \leq w \leq 10$ et $8 \leq y \leq 448$.

2. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que le nombre de motifs Si sans groupement V est compris entre 50 et 250, et le nombre de motifs Si avec un groupement V est compris entre 1 et 3.
- 10 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polyorganosiloxane de formule (I) est linéaire.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que V est choisi parmi les groupements fonctionnels de formule (II).
- 15 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane est sous forme liquide.
- 20 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications caractérisé en ce que la composition contenant le polyorganosiloxane sous forme liquide est une émulsion aqueuse.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dit procédé est mis en œuvre sur une matière tissée, tricotée ou non tissée, la dite matière étant au moins intrinsèquement hydrophile.
- 25 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la matière traitée est à base de coton, lin, laine, viscose, rayonne, chanvre, soie ou d'un mélange de ces matières.
- 30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de polyorganosiloxane déposée sur la matière textile traitée correspond à une quantité comprise entre 0,1 et 2% en poids par rapport au poids de la matière textile sèche traitée.
- 35

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/R 01/03046

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 D06M15/643

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 September 1990 (1990-09-19) claims; examples ---	1-9
A	EP 0 358 190 A (UNION CARBIDE CORP) 14 March 1990 (1990-03-14) page 17, line 25 ---	1-9
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application claims; example 4 -----	1,3-9

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 February 2002

Date of mailing of the international search report

13/02/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Blas, V

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 01/03046

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0388321	A	19-09-1990	FR 2642764 A1	10-08-1990
			AT 146497 T	15-01-1997
			AT 167884 T	15-07-1998
			AU 4900990 A	09-08-1990
			BR 9000289 A	27-11-1990
			CA 2007931 A1	03-08-1990
			DE 69029416 D1	30-01-1997
			DE 69029416 T2	15-05-1997
			DE 69032456 D1	06-08-1998
			DE 69032456 T2	04-03-1999
			DK 388321 T3	06-01-1997
			DK 665258 T3	12-04-1999
			EP 0388321 A1	19-09-1990
			EP 0665258 A2	02-08-1995
			ES 2097757 T3	16-04-1997
			ES 2118462 T3	16-09-1998
			FI 95719 B	30-11-1995
			GR 3022633 T3	31-05-1997
			IL 92653 A	29-12-1994
			JP 1864231 C	08-08-1994
			JP 2235932 A	18-09-1990
			JP 5081608 B	15-11-1993
			NO 177751 B	07-08-1995
			PT 93047 A ,B	31-08-1990
			US 5663222 A	02-09-1997
			US 5721297 A	24-02-1998
			ZA 9000758 A	28-11-1990
EP 0358190	A	14-03-1990	US 4927898 A	22-05-1990
			AU 4107189 A	15-03-1990
			EP 0358190 A2	14-03-1990
			JP 2174786 A	06-07-1990
			NO 893581 A	07-03-1990
EP 0659930	A	28-06-1995	FR 2714402 A1	30-06-1995
			AU 687113 B2	19-02-1998
			AU 8046494 A	06-07-1995
			BR 9405456 A	19-09-1995
			CA 2139013 A1	28-06-1995
			CN 1116258 A ,B	07-02-1996
			DE 69403431 D1	03-07-1997
			DE 69403431 T2	18-12-1997
			EP 0659930 A1	28-06-1995
			ES 2102173 T3	16-07-1997
			JP 10046473 A	17-02-1998
			JP 2717942 B2	25-02-1998
			JP 7216754 A	15-08-1995
			KR 225146 B1	15-10-1999
			SG 77542 A1	16-01-2001
			TR 28325 A	06-05-1996
			US 5540952 A	30-07-1996
			US 5688889 A	18-11-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dernière Internationale No
PCT/FR 01/03046A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 D06M15/643

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 D06M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 388 321 A (RHONE POULENC CHIMIE) 19 septembre 1990 (1990-09-19) revendications; exemples ----	1-9
A	EP 0 358 190 A (UNION CARBIDE CORP) 14 mars 1990 (1990-03-14) page 17, ligne 25 ----	1-9
A	EP 0 659 930 A (RHONE POULENC CHIMIE) 28 juin 1995 (1995-06-28) cité dans la demande revendications; exemple 4 -----	1,3-9

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

5 février 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13/02/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Blas, V

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Den : Internationale No

PC 1, rR 01/03046

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0388321 A	19-09-1990	FR 2642764 A1	10-08-1990
		AT 146497 T	15-01-1997
		AT 167884 T	15-07-1998
		AU 4900990 A	09-08-1990
		BR 9000289 A	27-11-1990
		CA 2007931 A1	03-08-1990
		DE 69029416 D1	30-01-1997
		DE 69029416 T2	15-05-1997
		DE 69032456 D1	06-08-1998
		DE 69032456 T2	04-03-1999
		DK 388321 T3	06-01-1997
		DK 665258 T3	12-04-1999
		EP 0388321 A1	19-09-1990
		EP 0665258 A2	02-08-1995
		ES 2097757 T3	16-04-1997
		ES 2118462 T3	16-09-1998
		FI 95719 B	30-11-1995
		GR 3022633 T3	31-05-1997
		IL 92653 A	29-12-1994
		JP 1864231 C	08-08-1994
		JP 2235932 A	18-09-1990
		JP 5081608 B	15-11-1993
		NO 177751 B	07-08-1995
		PT 93047 A ,B	31-08-1990
		US 5663222 A	02-09-1997
		US 5721297 A	24-02-1998
		ZA 9000758 A	28-11-1990
EP 0358190 A	14-03-1990	US 4927898 A	22-05-1990
		AU 4107189 A	15-03-1990
		EP 0358190 A2	14-03-1990
		JP 2174786 A	06-07-1990
		NO 893581 A	07-03-1990
EP 0659930 A	28-06-1995	FR 2714402 A1	30-06-1995
		AU 687113 B2	19-02-1998
		AU 8046494 A	06-07-1995
		BR 9405456 A	19-09-1995
		CA 2139013 A1	28-06-1995
		CN 1116258 A ,B	07-02-1996
		DE 69403431 D1	03-07-1997
		DE 69403431 T2	18-12-1997
		EP 0659930 A1	28-06-1995
		ES 2102173 T3	16-07-1997
		JP 10046473 A	17-02-1998
		JP 2717942 B2	25-02-1998
		JP 7216754 A	15-08-1995
		KR 225146 B1	15-10-1999
		SG 77542 A1	16-01-2001
		TR 28325 A	06-05-1996
		US 5540952 A	30-07-1996
		US 5688889 A	18-11-1997